



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 12 MARS 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet Imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W /260899

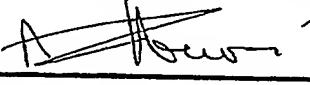
REMISE DES PIÈCES DATE LIEU		Réserve INPI 18 JUIL 2002 AVP LYON 0208085 18 JUIL. 2002	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE	
DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI		Anne-Claire HONORE KODAK INDUSTRIE Département Brevets CRT - Zone Industrielle 71102 CHALON SUR SAONE Cédex	
Vos références pour ce dossier (facultatif) 82642			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/>			
Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/>			
Demande divisionnaire <input type="checkbox"/>			
Demande de brevet initiale <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N° <input type="text"/>	Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/>
		N° <input type="text"/>	Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/>
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		N° <input type="text"/>	Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/>
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
PROCEDE POUR PRÉPARER UN POLYMERÉ D'ALUMINOSILICATE ET POLYMERÉ OBTENU PAR CE PROCÉDÉ			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		EASTMAN KODAK COMPANY	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		<input type="text"/>	
Code APE-NAF		<input type="text"/>	
Adresse	Rue	343 State Street	
	Code postal et ville	ROCHESTER, New York 14650-2201	
Pays		Etats-Unis d'Amérique	
Nationalité			
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES	Réserve à l'INPI
DATE	18 JUIL. 2002
LIEU	INPI LYON
N° D'ENREGISTREMENT	0209085
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	

DB 540 W /260899

Vos références pour ce dossier : (facultatif)		82642
6 MANDATAIRE		
Nom		HONORE
Prénom		Anne-Claire
Cabinet ou Société		KODAK INDUSTRIE
N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		PG 9121
Adresse	Rue	Département Brevets CRT - Zone Industrielle
	Code postal et ville	71102 CHALON SUR SAONE Cédex
N° de téléphone (facultatif)		03 85 99 71 43
N° de télécopie (facultatif)		03 85 99 10 11
Adresse électronique (facultatif)		
7 INVENTEUR (S)		
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée
8 RAPPORT DE RECHERCHE		
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requise antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI
Anne-Claire HONORE - Mandataire		

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

PROCEDE POUR PREPARER UN POLYMERE D'ALUMINOSILICATE ET POLYMERES OBTENU PAR CE PROCEDE

La présente invention concerne un procédé pour préparer un polymère d'aluminosilicate ainsi que le polymère obtenu par ce procédé.

Les polymères d'aluminosilicate sont connus sous différentes formes. On connaît par exemple des polymères d'aluminosilicate sous forme fibreuse, tels que l'imogolite. L'imogolite est un aluminosilicate filamenteux, tubulaire et cristallisé, présent à l'état naturel impur dans les cendres volcaniques et dans certains sols; il a été décrit pour la première fois par Wada dans J. Soil Sci. 1979, 30(2), 347-355. L'imogolite peut aussi être synthétisé avec différents degrés de pureté par différentes méthodes. Un procédé d'obtention d'un gel d'imogolite à haut degré de pureté est décrit dans la demande de brevet EP-A-1 112 959. Ce procédé consiste à traiter un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium avec un alcali aqueux à un pH entre 4 et 6,5, en maintenant la concentration molaire en aluminium entre $5 \cdot 10^{-4}$ et 10^{-2} M et le rapport molaire Al/Si entre 1 et 3, puis à chauffer le mélange obtenu en présence de groupes silanol pendant une période suffisante pour former le polymère d'aluminosilicate fibreux et à éliminer les ions résiduels du milieu réactionnel.

On connaît également des polymères d'aluminosilicate sous forme de particules sphériques. Le brevet US-A-6 254 845 décrit un procédé de préparation de sphères creuses de polymère d'aluminosilicate amorphe. Ce procédé consiste à mélanger à vitesse élevée un composé à base de silicium (0,01 à 1 mol/l) avec un composé d'aluminium (0,01 à 1 mol/l) pour former une suspension comprenant un sel en solution comme sous-produit et des particules de précurseur, à éliminer une partie du sel en solution et à soumettre les particules de précurseur à un traitement thermique de manière à obtenir un matériau poreux sous forme de sphères creuses d'aluminosilicate. Ce matériau poreux peut être utilisé dans les déodorants, les absorbeurs d'humidité ou dans les microcapsules de médicaments.

La présente invention propose un nouveau procédé de préparation d'un polymère d'aluminosilicate ainsi qu'un nouveau polymère d'aluminosilicate pouvant être obtenu par ce procédé.

Le procédé de la présente invention pour préparer un polymère d'aluminosilicate, comprend les étapes suivantes:

- a) on traite un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables, ou un précurseur mixte d'aluminium et de silicium obtenu par hydrolyse d'un mélange de composés d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables, avec un alcali aqueux, en présence de groupes silanol, la concentration en aluminium étant maintenue inférieure à 0,3 mol/l, le rapport Al/Si molaire étant maintenu entre 1 et 3,6 et le rapport molaire alcali/Al étant maintenu entre 2,3 et 3;
- b) on agite le mélange obtenu à l'étape (a) à température ambiante en présence de groupes silanol pendant une durée suffisante pour former le polymère d'aluminosilicate; et
- c) on élimine du milieu réactionnel les sous-produits formés au cours des étapes a) et b).

Dans toute la présente description, l'expression "fonction hydrolysable" désigne un substituant éliminé par hydrolyse au cours du procédé et en particulier à l'occasion du traitement avec l'alcali aqueux. Dans ce qui suit, l'expression "alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium non modifié" ou "précurseur mixte d'aluminium et de silicium non modifié" désigne respectivement un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables, ou un précurseur mixte d'aluminium et de silicium obtenu par hydrolyse d'un mélange de composés d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables. D'une manière plus générale, un composé "non modifié" est un composé qui ne comporte que des substituants hydrolysables.

L'étape c) peut être réalisée selon différents procédés connus en soi, tels que le lavage ou la diafiltration.

La présente invention concerne également le matériau polymère d'aluminosilicate susceptible d'être obtenu par le procédé défini ci-dessus. Ce nouveau polymère présente une structure amorphe démontrée par diffraction

d'électrons. Ce matériau est caractérisé en ce qu'il présente un spectre Raman comprenant dans la zone spectrale $200\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ une bande large située à $250 \pm 5\text{ cm}^{-1}$, une bande large et intense située à $359 \pm 4\text{ cm}^{-1}$, un épaulement situé à $407 \pm 7\text{ cm}^{-1}$, et une bande large située à $501 \pm 2\text{ cm}^{-1}$, le spectre Raman étant réalisé sur le matériau obtenu après l'étape b) et avant l'étape c).

5 D'autres caractéristiques apparaîtront à la lecture de la description qui suit, faite en référence aux dessins dans lesquels:

les figures 1 et 2 représentent des spectres obtenus par spectrographie Raman de polymères d'aluminosilicate comparatifs préparés selon les procédés 10 décrits dans la demande de brevet EP-A-1 112 959 et dans le brevet US-A-6 254 845 respectivement,

la figure 3 représente schématiquement un dispositif pour la réalisation des étapes a) et b) du procédé selon l'invention, et

les figures 4 à 6 représentent des spectres obtenus par spectrographie 15 Raman de polymères d'aluminosilicate selon la présente invention.

Selon un mode de réalisation du procédé selon la présente invention, le précurseur mixte d'aluminium et de silicium non modifié est formé *in situ* en mélangeant en milieu aqueux (i) un composé choisi dans le groupe constitué par les sels d'aluminium, les alcoxydes d'aluminium et les halogénoalcoxydes d'aluminium et (ii) au moins un composé choisi dans le groupe 20 constitué par les alcoxydes et les chloroalcoxydes de silicium non modifiés. Le radical alcoxyde du composé d'aluminium ou du composé de silicium non modifié contient de préférence de 1 à 5 atomes de carbone, tel que méthoxyde, éthoxyde, n-propoxyde, i-propoxyde.

De préférence, on utilise un sel d'aluminium, tel qu'un halogénure (par exemple chlorure ou bromure), un perhalogénate, un sulfate, un nitrate, un phosphate ou un carboxylate, et au moins un alcoxyde de silicium non modifié, tel que l'orthosilicate de tétraméthyle ou de tétraéthyle.

On peut utiliser un seul alcoxyde de silicium non modifié ou un mélange d'alcoxydes de silicium non modifiés, ou un seul chloroalcoxyde de

silicium non modifié ou un mélange de chloroalcoxydes de silicium non modifiés, ou un mélange d'alcoxydes et de chloroalcoxydes de silicium non modifiés.

De préférence, on utilise un halogénure d'aluminium, tel que le chlorure, et un alcoxyde de silicium non modifié. Dans la pratique, le mélange est effectué à température ordinaire entre 15°C et 35°C, de préférence entre 20°C et 25°C, en ajoutant l'alcoxyde de silicium, pur ou dilué dans un co-solvant tel qu'un alcool, au sel d'aluminium en solution aqueuse, sous agitation, jusqu'à obtenir un mélange limpide et homogène. On obtient ainsi un précurseur mixte d'aluminium et de silicium non modifié. Le temps d'agitation varie entre 10 et 180 minutes, et est de préférence égal à 120 minutes.

Selon l'étape a) du procédé selon l'invention, le précurseur ou un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium non modifié est mis en contact avec un alcali aqueux, la concentration en aluminium étant maintenue inférieure à 0,3 mol/l, le rapport Al/Si molaire étant maintenu entre 1 et 3,6, et le rapport molaire alcali/Al étant maintenu entre 2,3 et 3. Avantageusement, la concentration en aluminium est comprise entre $1,5 \times 10^{-2}$ et 0,3 mol/l et de manière encore plus préférée entre $4,4 \times 10^{-2}$ et 0,3 mol/l. De préférence, le rapport Al/Si molaire est compris entre 1 et 2.

De préférence, on utilise une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, de potassium ou de lithium, d'une concentration comprise 0,5M et 3M, et de préférence égale à 3M. L'alcali peut également se trouver sous forme d'une solution hydroalcoolique.

L'alcali est ajouté au précurseur ou à l'alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium non modifié à une vitesse de préférence comprise entre 50 et 650 mmoles/heure.

Selon l'invention, l'addition de l'alcali lors de l'étape a) s'effectue en présence de groupes silanol. Ces groupes peuvent être fournis par des particules ou des billes de verre ou de silice (laine de verre), qui présentent des groupes hydroxy superficiels. Lorsque le volume de liquide à traiter devient important, il peut être souhaitable d'augmenter la quantité de billes. Le diamètre des billes peut être compris entre 0,2 et 5 mm et de préférence entre 1 et 3 mm. Pour simplifier la

mise en oeuvre du procédé selon l'invention, la préparation du précurseur mixte d'aluminium et de silicium peut également s'effectuer en présence de groupes silanol, par exemple en faisant circuler le mélange sur un lit de billes de verre.

Après l'ajout de l'alcali, l'étape b) du procédé selon l'invention
5 consiste à agiter le mélange obtenu à l'étape a) à température ambiante en présence de groupes silanol pendant une durée suffisante pour former le polymère d'aluminosilicate.

Ensuite, l'étape c) du procédé selon l'invention consiste à éliminer du milieu réactionnel les sous-produits formés au cours des étapes a) et b), tels que
10 les ions résiduels provenant essentiellement de l'alcali utilisé lors de l'étape a). L'élimination des ions résiduels peut s'effectuer par lavage par sédimetations successives ou par diafiltration. Le matériau polymère d'aluminosilicate selon l'invention résultant de l'étape c) peut ensuite être concentré par centrifugation ou
15 par nanofiltration.

Dans un premier mode de mise en œuvre du procédé selon
l'invention, on ajoute lors de l'étape a) une quantité d'alcali de manière à avoir un rapport molaire alcali/Al sensiblement égal à 2,3. Le pH est dans ce cas maintenu entre 4 et 5, et de préférence entre 4,2 et 4,3. On applique ensuite l'étape b) telle que décrite ci-dessus. On obtient ainsi le matériau polymère d'aluminosilicate
20 selon la présente invention sous forme de dispersion. L'étape c) pour éliminer les ions résiduels peut alors s'effectuer par diafiltration, suivie d'une concentration par nanofiltration.

Dans un deuxième mode de mise en œuvre du procédé selon
l'invention, on ajoute lors de l'étape a) une quantité d'alcali de manière à avoir un rapport molaire alcali/Al sensiblement égal à 3. On applique ensuite l'étape b) telle que décrite ci-dessus. On obtient ainsi le matériau polymère d'aluminosilicate
25 selon la présente invention sous forme de suspension. L'étape c) pour éliminer les ions résiduels peut alors s'effectuer par diafiltration, suivie d'une concentration par nanofiltration, le matériau polymère d'aluminosilicate ayant été au préalable
30 redispersé par ajout d'acide, tel que l'acide chlorhydrique ou l'acide acétique ou un mélange des deux.

Dans un troisième mode de mise en œuvre, le procédé selon l'invention comprend une étape d) supplémentaire, après l'étape b) et avant l'étape c). Ladite étape d) consiste à ajouter en quelques minutes une quantité supplémentaire d'alcali aqueux pour atteindre le rapport molaire alcali/Al égal à 3 si ce rapport n'a pas déjà été atteint au cours de l'étape a). On obtient ainsi le matériau polymère d'aluminosilicate selon la présente invention sous forme de suspension. L'étape c) pour éliminer les ions résiduels peut alors s'effectuer par diafiltration, suivie d'une concentration par nanofiltration, le matériau polymère d'aluminosilicate ayant été au préalable redispersé par ajout d'acide chlorhydrique. L'étape c) peut également s'effectuer par lavage à l'eau osmosée par séditions successives, suivie d'une concentration par centrifugation.

Le matériau polymère d'aluminosilicate selon la présente invention résultant de l'étape c) suivie d'une concentration, se présente sous la forme d'un gel physique. Le rapport molaire Al/Si est compris entre 1 et 3,6. Une lyophilisation subséquente permet d'obtenir le polymère d'aluminosilicate selon l'invention sous forme solide.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

Exemple 1 (comparatif)

On prépare de l'imogolite, polymère d'aluminosilicate fibreux, selon le procédé décrit dans la demande de brevet EP-A-1 112 959.

A 100 l d'eau osmosée, on ajoute 364,5 g d' $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,51 mole), puis 127,7 g d'orthosilicate de tétraméthyle (0,84 mole). On obtient une solution transparente qu'on agite pendant 30 minutes. On fait circuler le mélange réactionnel au travers d'un lit de billes de verre d'un diamètre de 2 mm (Prolabo) au moyen d'une pompe d'un débit de 10 l/min. On ajoute 3,46 l de NaOH 1M en 2h au moins. Le milieu réactionnel devient trouble. On agite pendant 3 heures. Le milieu devient limpide. On déconnecte alors la pompe. On ajoute ensuite 1,063 l de NaOH 1M. Un précipité blanc se forme. On laisse décanter pendant une nuit, puis on élimine la liqueur surnageante. Il reste environ 30 litres de produit. On ajoute au précipité 0,6 l d'un mélange 50/50 en volume de HCl, 1M et d'acide

acétique, 2M. On agite pendant 6 heures. Le mélange devient limpide et présente un pH de 4,0. On ajoute alors 146 litres d'eau osmosée. Le volume final correspond à 176 litres. La solution est prête pour la phase de maturation: on laisse reposer la solution dans un récipient en matière plastique inerte (polypropylène) 5 pendant 10 jours à température ambiante (20°C environ). Ensuite, on chauffe le mélange à 96°C en agitant pendant 24 heures dans un réacteur en inox. On concentre ensuite le milieu réactionnel par ultrafiltration sur une membrane Amicon 100 K. On obtient un polymère d'aluminosilicate fibreux de type imogolite, démontré par diffraction d'électrons. Le spectre Raman de ce polymère 10 est représenté figure 1.

Dans tous les exemples décrits, on utilise, pour obtenir les spectres Raman, un spectromètre Raman Bruker RFS 100 (longueur d'onde excitatrice par laser: 1064nm, puissance 800 mW, 512 scans). L'acquisition des spectres est faite en mode réflexion (180°) à l'aide d'un objectif à miroir hémicylindrique. Les échantillons sont analysés sous forme solide (obtenue par lyophilisation) sans 15 préparation particulière. On privilégie le spectre Raman au spectre infra rouge, car les matériaux selon l'invention sont riches en eau et le spectre infra rouge du matériau est alors masqué par l'eau. Ce problème n'apparaît pas avec la technologie des spectres Raman. Les matériaux qui présentent la même signature 20 Raman appartiennent à la même famille.

Exemple 2 (comparatif)

On prépare un polymère d'aluminosilicate sous forme de sphères creuses selon le procédé décrit dans le brevet US-A-6 254 845.

On dissout de l'orthosilicate de sodium dans de l'eau purifiée pour 25 obtenir 50 ml d'une solution aqueuse à 0,1 mol/l. Séparément, on dissout de chlorure d'aluminium dans de l'eau purifiée pour obtenir 67,15 ml d'une solution aqueuse à 0,1 mol/l. La solution de chlorure d'aluminium est mélangée à vitesse élevée avec la solution aqueuse d'orthosilicate de sodium. A ce stade, la concentration en aluminium est de $5,7 \times 10^{-2}$ mol/l. Le rapport molaire Al/Si est 30 égal à 1,34. Le mélange est agité pendant 1 heure à température ambiante. On obtient une suspension qui est filtrée en utilisant un filtre à membrane pour

éliminer les sous-produits tels que le chlorure de sodium. On récupère le rétentat qui a adhéré au filtre, et on y ajoute 120 ml d'eau purifiée. Le mélange est dispersé par ultrasons pendant 1 heure puis chauffé pendant 5 jours à 80°C, lavé à l'eau purifiée, et séché aux conditions normales de température et de pression. On obtient un polymère d'aluminosilicate sous forme de particules sphérique creuses.

5 Le spectre Raman de ce polymère est représenté figure 2.

Exemple 3 (invention)

En référence à la figure 3, on verse dans un réacteur (10) en matière plastique (polypropylène) 100 l d'eau osmosée. On ajoute 4,53 moles d' $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, puis 2,52 moles d'orthosilicate de tétraéthyle. On agite ce mélange et on le fait circuler simultanément au travers d'un lit formé de 1 kg de billes de verre (11) de 2 mm de diamètre au moyen d'une pompe (12) ayant un débit de 8 l/min. L'opération de préparation du précurseur mixte d'aluminium et de silicium non modifié dure 90 minutes. Ensuite, selon l'étape a) du procédé selon l'invention, on ajoute au contenu du réacteur (10) 10,5 moles de NaOH 3M en deux heures. La concentration en aluminium est égale à $4,4 \times 10^{-2}$ mol/l, le rapport molaire Al/Si est égal à 1,8 et le rapport alcali/Al est égal à 2,31. Le milieu réactionnel se trouble.

10 Selon l'étape b) du procédé selon l'invention, on agite le mélange pendant 48 heures. Le milieu devient limpide. On arrête la circulation sur le lit de billes de verre. On obtient ainsi le matériau polymère d'aluminosilicate selon la présente invention sous forme de dispersion. La figure 4 représente le spectre Raman de ce polymère que l'on a lyophilisé pour obtenir sa signature Raman. L'étape c) du procédé selon l'invention consiste à effectuer une préconcentration d'un facteur 3 par nanofiltration, puis une diafiltration sur une membrane de nanofiltration NF

15 2540 de Filmtec (surface de 6 m²) pour éliminer les sels de sodium jusqu'à obtenir un taux Al/Na supérieur à 100. On concentre le rétentat issu de la diafiltration par nanofiltration jusqu'à obtenir un gel contenant environ 20% en poids de polymère d'aluminosilicate selon l'invention.

20

25

On reproduit l'exemple 3 en remplaçant l'orthosilicate de tétraéthyle par de l'orthosilicate de tétraméthyle. On obtient le même spectre Raman que celui de la figure 4.

Exemple 4 (invention)

A 100 l d'eau osmosée on ajoute 20 moles d' $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, puis 4,5 kg de billes de verre de 2 mm de diamètre, puis 11,1 moles d'orthosilicate de tétraéthyle. On agite ce mélange très énergiquement. L'opération de préparation du précurseur mixte d'aluminium et de silicium non modifié dure 30 minutes jusqu'à obtenir un milieu limpide et homogène. Ensuite, selon l'étape a) du procédé selon l'invention, on ajoute au milieu réactionnel 60 moles de NaOH dissoutes dans 100 litres d'eau osmosée, et ceci en 30 minutes. Le milieu réactionnel se trouble. La concentration en aluminium est égale à 0,1 mol/l, le rapport molaire Al/Si est égal à 1,8 et le rapport alcali/Al est égal à 3. Selon l'étape b) du procédé selon l'invention, on agite le mélange pendant 15 minutes. On obtient ainsi le matériau polymère d'aluminosilicate selon la présente invention sous forme de suspension. La figure 5 représente le spectre Raman de ce polymère que l'on a lyophilisé pour obtenir sa signature Raman. L'étape c) du procédé selon l'invention consiste à ajouter 930 g de HCl 37% préalablement dilué 10 fois, et à agiter 150 minutes pour obtenir une dispersion du polymère d'aluminosilicate selon l'invention. La dispersion est ensuite diafiltrée sur une membrane de nanofiltration NF 2540 de Filmtec (surface de 6 m²) pour éliminer les sels de sodium jusqu'à obtenir un taux Al/Na supérieur à 100. On concentre le rétentat issu de la diafiltration par nanofiltration jusqu'à obtenir un gel contenant environ 20% en poids de polymère d'aluminosilicate selon l'invention.

Exemple 5 (invention)

A 100 l d'eau osmosée on ajoute 4,53 moles d' $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, puis 2,52 moles d'orthosilicate de tétraéthyle. On agite ce mélange et on le fait circuler simultanément au travers d'un lit formé de 1 kg de billes de verre de 2 mm de diamètre au moyen d'une pompe ayant un débit de 8 l/min. L'opération de préparation du précurseur mixte d'aluminium et de silicium non modifié dure 120 minutes. Ensuite, selon l'étape a) du procédé selon l'invention, on ajoute au précurseur 10,5 moles de NaOH 3M en deux heures. Le milieu réactionnel se trouble. Selon l'étape b) du procédé selon l'invention, on agite le mélange pendant 15 à 20 heures. Le milieu devient limpide. On arrête la circulation sur le lit de

billles de verres. Puis, selon l'étape d) du procédé selon l'invention, on rajoute 3,09 moles de NaOH 3M en 10 minutes. La concentration en aluminium est égale à $4,4 \times 10^{-2}$ mol/l, le rapport molaire Al/Si est égal à 1,8 et le rapport alcali/Al est égal à 3. On obtient ainsi le matériau polymère d'aluminosilicate selon la présente invention sous forme de suspension. La figure 6 représente le spectre Raman de ce polymère que l'on a lyophilisé pour obtenir sa signature Raman. L'étape c) du procédé selon l'invention consiste à laisser sédimenter la suspension de polymère pendant 24 heures, puis à écarter le surnageant pour récupérer le sédiment. Ce sédiment est lavé à l'eau osmosée par sédimentations successives jusqu'à obtenir un taux de sodium dans le surnageant inférieur à 10 ppm. Puis le sédiment est centrifugé jusqu'à obtenir un gel contenant environ 4% en poids de polymère d'aluminosilicate selon l'invention. Le gel obtenu est lyophilisé (20 mT, -50°C) jusqu'à obtenir un solide de masse constante. On obtient alors le matériau polymère d'aluminosilicate selon l'invention sous forme de poudre. La poudre peut être remise en dispersion par ajout d'eau et d'acide, tel que l'acide chlorhydrique ou acétique, et sous agitation mécanique.

Exemple 6 (invention)

On reprend le mode opératoire de l'exemple 5, excepté le fait que l'étape c) du procédé selon l'invention consiste à laisser sédimenter la suspension de polymère obtenue pendant 24 heures, puis à écarter le surnageant pour récupérer le sédiment. Puis on ajoute à ce sédiment 166 g de HCl 37%, préalablement dilué 10 fois, pour obtenir une dispersion du polymère d'aluminosilicate selon l'invention. La dispersion est ensuite diafiltrée sur une membrane de nanofiltration NF 2540 de Filmtec (surface de 6 m²) pour éliminer les sels de sodium jusqu'à obtenir un taux Al/Na supérieur à 100. Puis on concentre le rétentat issu de la diafiltration par nanofiltration jusqu'à obtenir un gel contenant environ 20% en poids de polymère d'aluminosilicate selon l'invention. Le gel obtenu est lyophilisé (20 mT, -50°C) jusqu'à obtenir un solide de masse constante. On obtient alors le matériau polymère d'aluminosilicate selon l'invention sous forme de poudre. La poudre peut être remise en dispersion par

ajout d'eau et d'acide, tel que l'acide chlorhydrique ou acétique, et sous agitation mécanique.

Exemple 7 (invention)

A 100 l d'eau osmosée on ajoute 1,56 moles d' $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, puis 5 0,84 moles d'orthosilicate de tétraméthyle. On agite ce mélange et on le fait circuler simultanément au travers d'un lit formé de 1 kg de billes de verre de 2 mm de diamètre au moyen d'une pompe ayant un débit de 8 l/min. L'opération de préparation du précurseur mixte d'aluminium et de silicium non modifié dure 120 minutes. Ensuite, selon l'étape a) du procédé selon l'invention, on ajoute au 10 précurseur 3,5 moles de NaOH 1M en deux heures. Le milieu réactionnel se trouble. Selon l'étape b) du procédé selon l'invention, on agite le mélange pendant 15 à 20 heures. Le milieu devient limpide. On arrête la circulation sur le lit de billes de verres. Puis, selon l'étape d) du procédé selon l'invention, on rajoute 1,06 15 moles de NaOH 1M en 10 minutes. La concentration en aluminium est égale à $1,5 \times 10^{-2}$ mol/l, le rapport molaire Al/Si est égal à 1,8 et le rapport alcali/Al est égal à 2,9. On obtient ainsi le matériau polymère d'aluminosilicate selon la présente invention sous forme de suspension. L'étape c) du procédé selon l'invention consiste à laisser sédimenter la suspension de polymère pendant 24 heures, puis à écarter le surnageant pour récupérer le sédiment. Ce sédiment est lavé à l'eau 20 osmosée par sédimentations successives jusqu'à obtenir un taux de sodium dans le surnageant inférieur à 10 ppm. Puis le sédiment est centrifugé jusqu'à obtenir un gel contenant environ 4% en poids de polymère d'aluminosilicate selon l'invention. Le gel obtenu est lyophilisé (20 mT, -50°C) jusqu'à obtenir un solide de masse constante. On obtient alors le matériau polymère d'aluminosilicate selon 25 l'invention sous forme de poudre. La poudre peut être remise en dispersion par ajout d'eau et d'acide, tel que l'acide chlorhydrique ou acétique, et sous agitation mécanique.

Exemple 8 (invention)

A 100 l d'eau osmosée on ajoute 31,3 moles d' $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, puis 30 16,79 moles d'orthosilicate de tétraéthyle. On agite ce mélange et on le fait circuler simultanément au travers d'un lit formé de 1 kg de billes de verre de 2 mm de

diamètre au moyen d'une pompe ayant un débit de 8 l/min. L'opération de préparation du précurseur mixte d'aluminium et de silicium non modifié dure 120 minutes. Ensuite, selon l'étape a) du procédé selon l'invention, on ajoute au précurseur 70 moles de NaOH 20M en deux heures. Le milieu réactionnel se trouble. Selon l'étape b) du procédé selon l'invention, on agite le mélange pendant 5 15 à 20 heures. Le milieu devient limpide. On arrête la circulation sur le lit de billes de verres. Puis, selon l'étape d) du procédé selon l'invention, on rajoute 21,5 moles de NaOH 20M en 10 minutes. La concentration en aluminium est égale à 0,3 mol/l, le rapport molaire Al/Si est égal à 1,9 et le rapport alcali/Al est égal à 10 20. On obtient ainsi le matériau polymère d'aluminosilicate selon la présente invention sous forme de suspension. L'étape c) du procédé selon l'invention consiste à laisser sédimenter la suspension de polymère pendant 24 heures, puis à écarter le surnageant pour récupérer le sédiment. Ce sédiment est lavé à l'eau osmosée par sédimentations successives jusqu'à obtenir un taux de sodium dans le 15 surnageant inférieur à 10 ppm. Puis le sédiment est centrifugé jusqu'à obtenir un gel contenant environ 4% en poids de polymère d'aluminosilicate selon l'invention. Le gel obtenu est lyophilisé (20 mT, -50°C) jusqu'à obtenir un solide de masse constante. On obtient alors le matériau polymère d'aluminosilicate selon l'invention sous forme de poudre. La poudre peut être remise en dispersion par ajout d'eau et d'acide, tel que l'acide chlorhydrique ou acétique, et sous agitation mécanique.

REVENDICATIONS

1 - Procédé pour préparer un polymère d'aluminosilicate, comprenant les étapes suivantes:

- a) on traite un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables, ou un précurseur mixte d'aluminium et de silicium obtenu par hydrolyse d'un mélange de composés d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables, avec un alcali aqueux, en présence de groupes silanol, la concentration en aluminium étant maintenue inférieure à 0,3 mol/l, le rapport Al/Si molaire étant maintenu entre 1 et 3,6 et le rapport molaire alcali/Al étant maintenu entre 2,3 et 3;
- b) on agite le mélange obtenu à l'étape a) à température ambiante en présence de groupes silanol pendant une durée suffisante pour former le polymère d'aluminosilicate; et
- c) on élimine du milieu réactionnel les sous-produits formés au cours des étapes a) et b).

2 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'alcali de l'étape a) est choisi parmi le groupe comprenant l'hydroxyde de sodium, de potassium, et de lithium.

3 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel les groupes silanol sont fournis sous forme de billes de silice ou de verre.

4 - Procédé selon la revendication 3, dans lequel les billes de silice ou de verre présentent un diamètre compris entre 0,2 et 5 mm.

5 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel la concentration en aluminium est maintenue entre $1,5 \times 10^{-2}$ et 0,3 mol/l.

6 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel la concentration en aluminium est maintenue entre $4,4 \times 10^{-2}$ et 0,3 mol/l.

7 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit rapport molaire alcali/Al est
5 sensiblement égal à 2,3.

8 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit rapport molaire alcali/Al est
sensiblement égal à 3.

10 9 - Procédé selon la revendication 1, comprenant, après l'étape b) et avant l'étape
c), une étape d), selon laquelle on ajoute de l'alcali de manière à atteindre le
rapport molaire alcali/Al égal à 3 si ce rapport n'a pas déjà été atteint au cours
de l'étape a).

15 10 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel le précurseur mixte
d'aluminium et de silicium obtenu par hydrolyse d'un mélange de composés
d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des fonctions
hydrolysables est un produit résultant du mélange en milieu aqueux (i) d'un
composé choisi dans le groupe constitué par les sels d'aluminium, les
20 alcoxydes d'aluminium et les halogénoalcoxydes d'aluminium et (ii) d'au moins
un composé choisi dans le groupe constitué par les alcoxydes et les
chloroalcoxydes de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables.

11 - Procédé selon la revendication 10, dans lequel le précurseur mixte
25 d'aluminium et de silicium est le produit résultant du mélange (i) d'un
halogénure d'aluminium et (ii) d'un alcoxyde de silicium ne comportant que
des fonctions hydrolysables.

30 12 - Procédé selon la revendication 11, dans lequel ledit alcoxyde de silicium ne
comportant que des fonctions hydrolysables est l'orthosilicate de tétraméthyle
ou l'orthosilicate de tétraéthyle.

13 - Matériau susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

5 14 - Matériau selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'il présente un spectre Raman comprenant dans la zone spectrale $200\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ une bande large située à $250 \pm 5\text{ cm}^{-1}$, une bande large et intense située à $359 \pm 4\text{ cm}^{-1}$, un épaulement situé à $407 \pm 7\text{ cm}^{-1}$, et une bande large située à $501 \pm 2\text{ cm}^{-1}$, le spectre Raman étant réalisé sur le matériau obtenu après l'étape b) et avant
10 l'étape c).

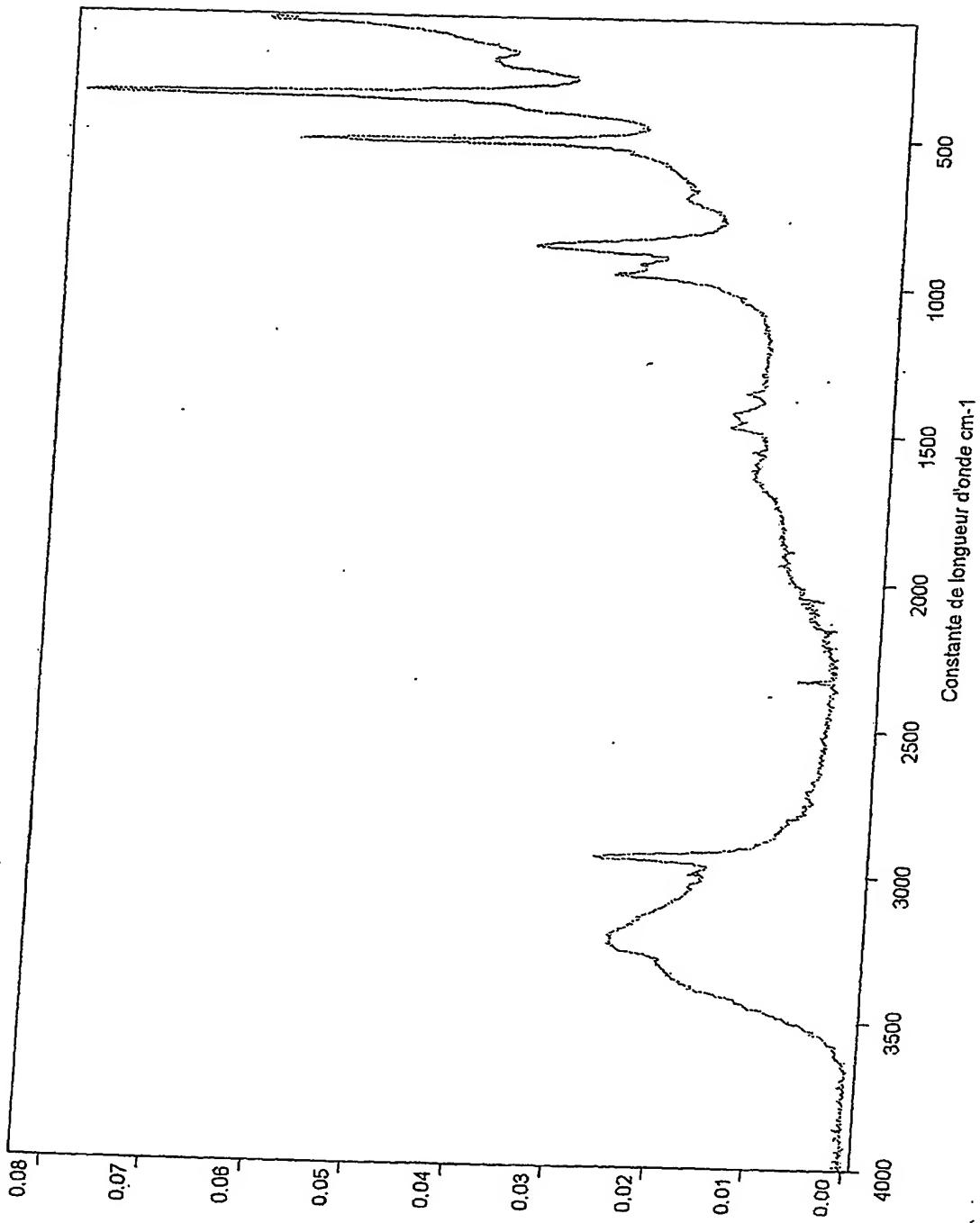


FIG. 1

2/6

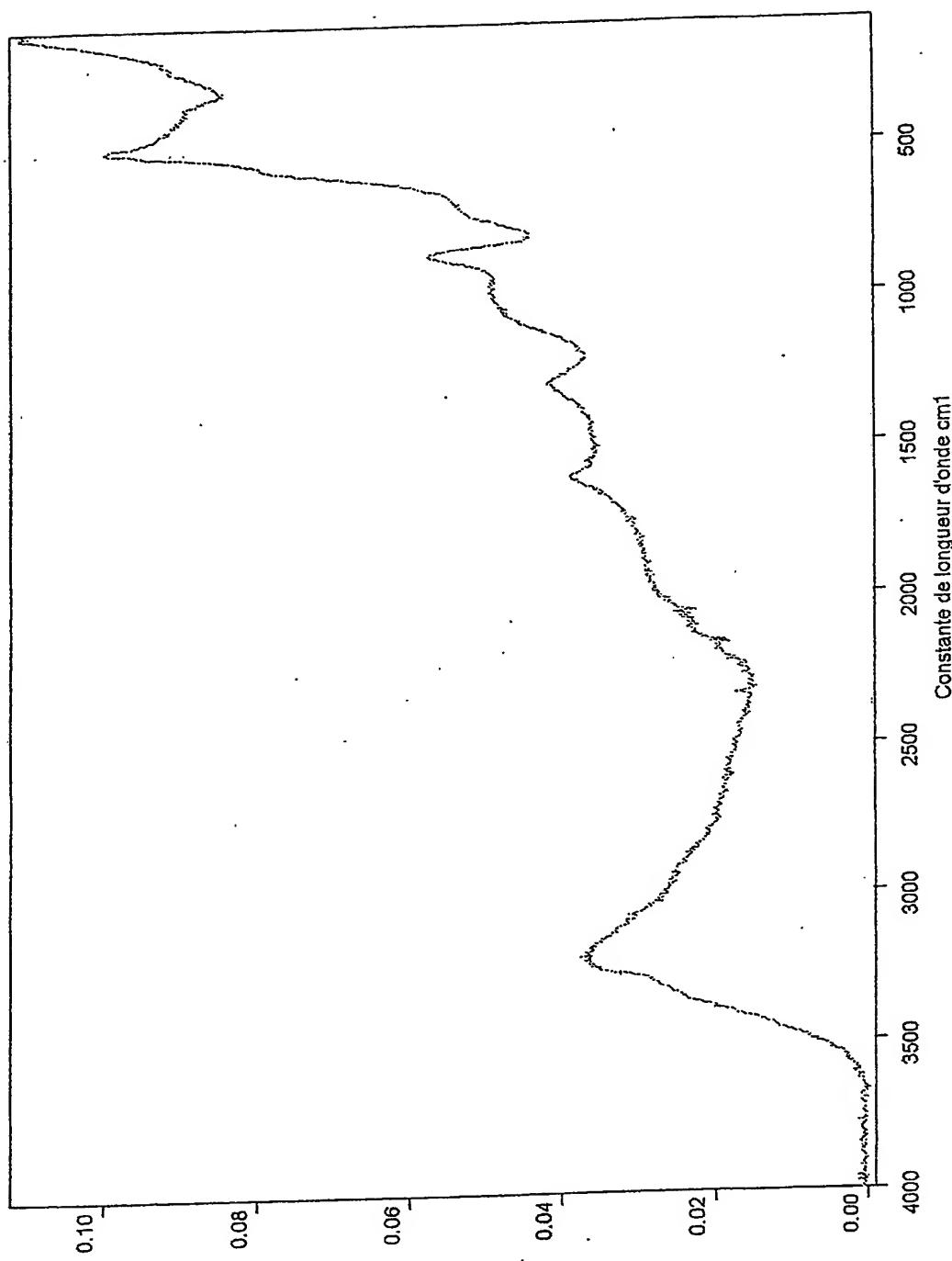


FIG. 2

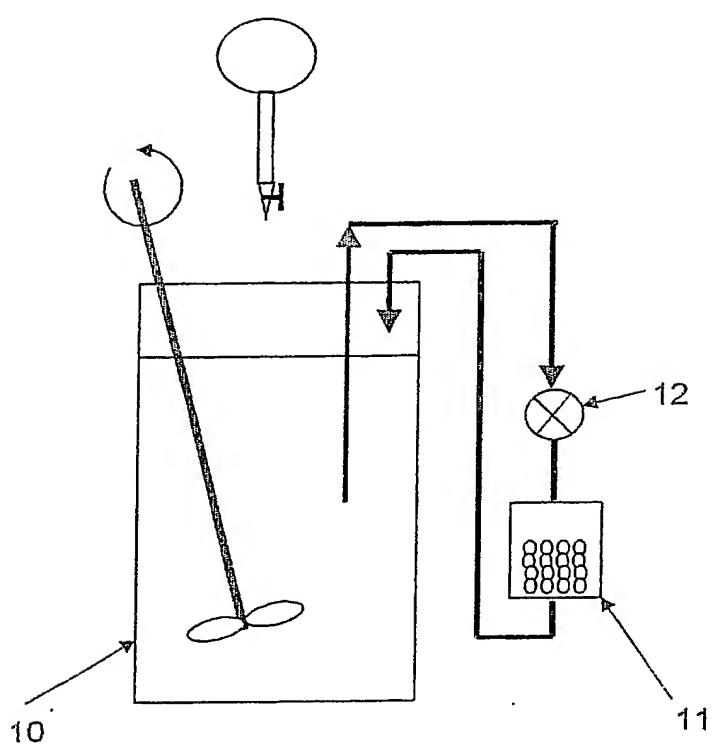


FIG. 3

4/6

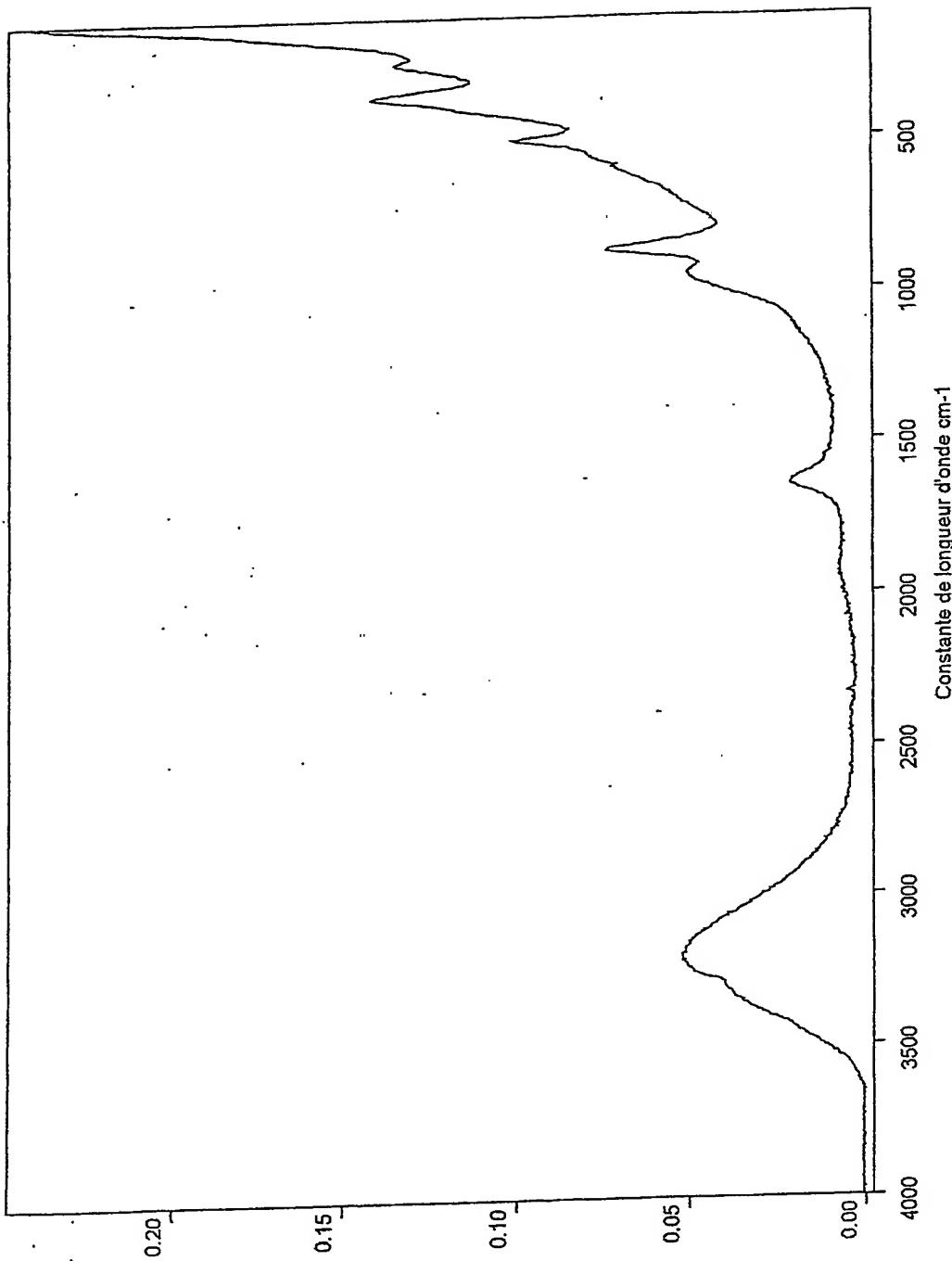


FIG. 4

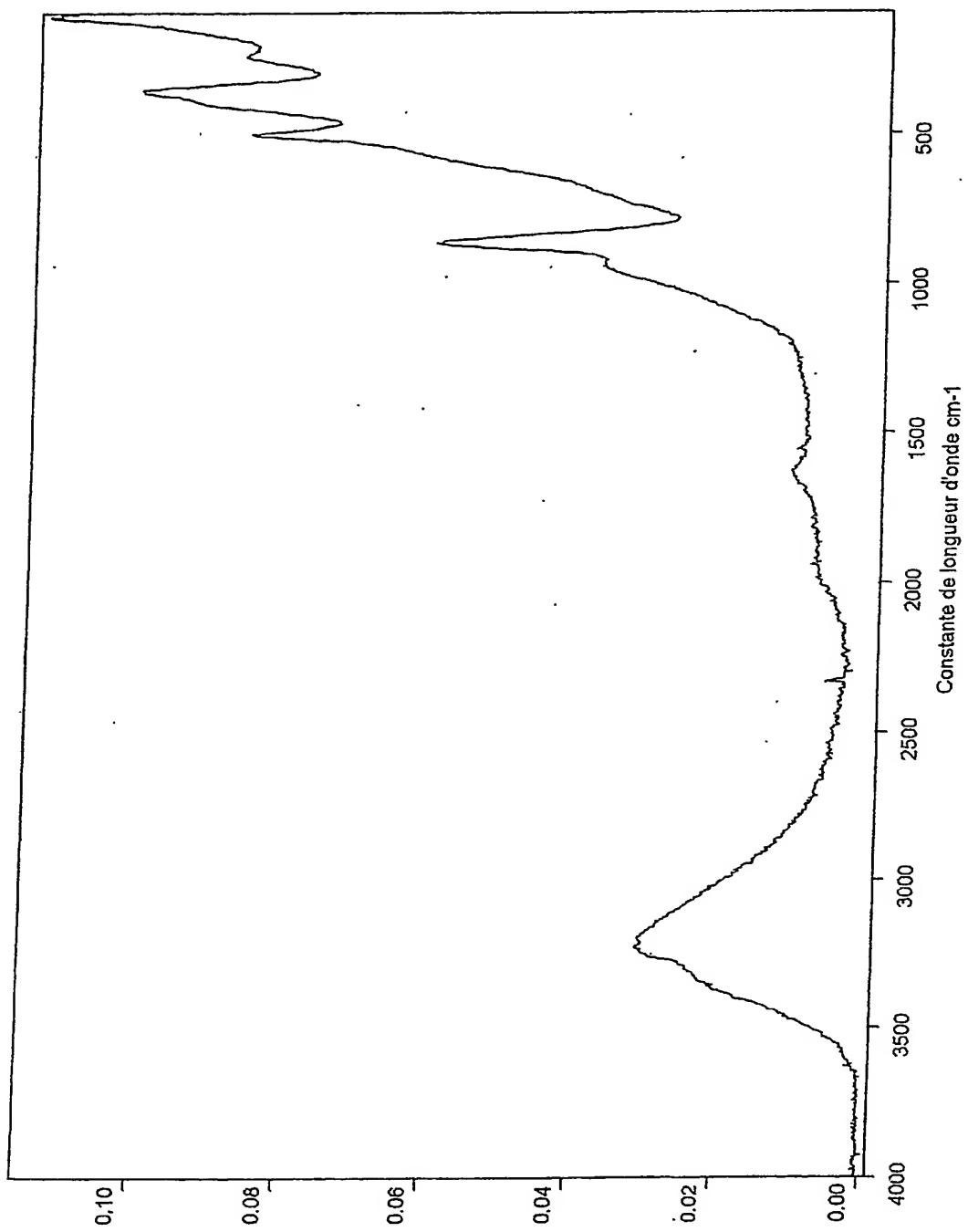


FIG. 5

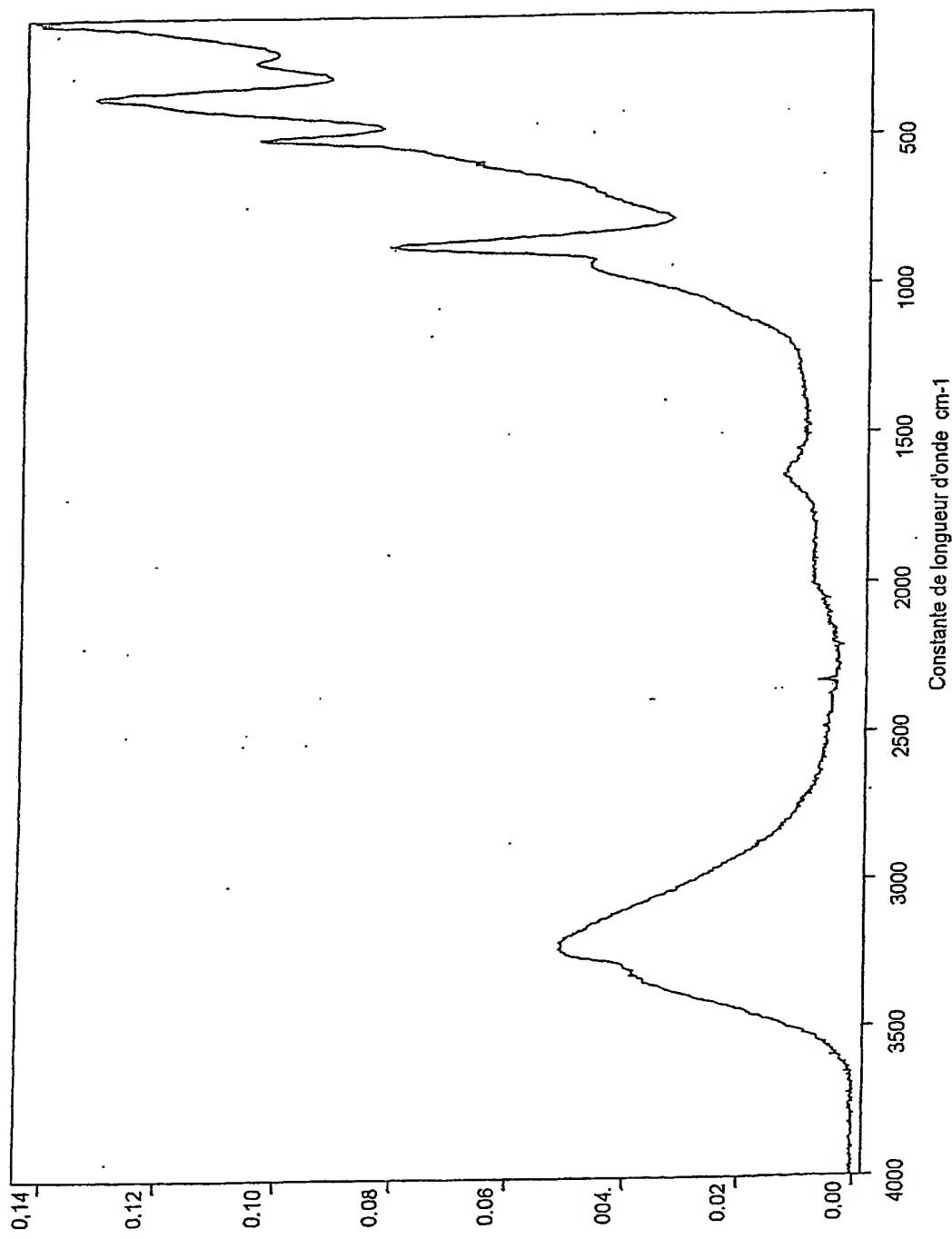


FIG. 6



INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

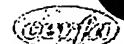
DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 03
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'QUALITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° J... / J...

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)	82642
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	0209085
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)	
PROCEDE POUR PREPARER UN POLYMER D'ALUMINOSILICATE ET POLYMER OBTENU PAR CE PROCEDE	
LE(S) DEMANDEUR(S) :	
EASTMAN KODAK COMPANY	
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).	
Nom	
Prénoms	
Adresse	Rue
	Département Brevets CRT- Zone Industrielle
Code postal et ville	71102 CHALON SUR SAONE Cédex - FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)	
Nom	
Prénoms	
Adresse	Rue
	Code postal et ville
Société d'appartenance (facultatif)	
Nom	
Prénoms	
Adresse	Rue
	Code postal et ville
Société d'appartenance (facultatif)	
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)	
Chalon, le 17 juillet 2002 Anne-Claire HONORE - Mandataire 	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

PCT Application
PCT/EP2003/007579



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.